

PRODUCTION OF SUPERFINE NICKEL AGGREGATED POWDER

Patent Number: JP5156324
Publication date: 1993-06-22
Inventor(s): HIDAKA TOSHIO; others: 02
Applicant(s):: MITSUBISHI GAS CHEM CO INC
Requested Patent: ☐ **JP5156324**
Application Number: JP19910324523 19911209
Priority Number(s):
IPC Classification: B22F9/30 ; B22F1/00
EC Classification:
Equivalents:

**Abstract**

PURPOSE: To produce a superfine nickel aggregated powder having an extremely small primary particle diameter and a large specific surface at a relatively low temp. by decomposing nickel formate in the presence of palladium.

CONSTITUTION: Nickel formate is thermally decomposed in the presence of palladium to produce a nickel powder. Anhydrous nickel formate having a low content of impurities and having ≤ 100 -mesh size is preferably used. Palladium acetate is used as the salt and incorporated into the crystal when the nickel formate is produced, and the amt. is appropriately controlled to 100-200ppm by weight. The decomposition should be carried out at 20-160 deg.C in an oxidizing atmosphere or at 160-300 deg.C in a nonoxidizing atmosphere or in vacuum. A superfine nickel aggregated powder having $10-200 \text{ m}^2/\text{g}$ specific surface of the nickel powder and $\leq 5000 \text{ nm}$ aggregated powder diameter is obtained in this way.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-156324

(43)公開日 平成 5 年(1993) 6 月22日

AG

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 2 F	9/30	Z		
	1/00	M		

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平3-324523

(22)出願日 平成 3 年(1991)12月 9 日

(71)出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社
東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

(72)発明者 日高 敏雄

茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学
株式会社総合研究所内

(72)発明者 川上 殷正

茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学
株式会社総合研究所内

(72)発明者 牧之瀬 暁

茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学
株式会社総合研究所内

(54)【発明の名称】 極微細ニッケル凝集粉の製造法

(57)【要約】

【目的】 極微細ニッケル凝集粉を得る。

【構成】 蟻酸ニッケルを熱分解してニッケル粉を製造
する方法において、パラジウム共存下に蟻酸ニッケルの
分解を行うことを特徴とする極微細ニッケル凝集粉の製
造法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 蟻酸ニッケルを熱分解してニッケル粉を製造する方法において、パラジウムの共存下に蟻酸ニッケルの分解を行うことを特徴とする極微細ニッケル凝集粉の製造法

【請求項2】 該パラジウムが蟻酸ニッケル結晶中に混入させてなるものである請求項1記載の極微細ニッケル凝集粉の製造法

【請求項3】 該パラジウムの蟻酸ニッケル結晶中の混入重量が 100～2000ppmの範囲である請求項2記載の極微細ニッケル凝集粉の製造法

【請求項4】 該蟻酸ニッケルの分解が、酸化性雰囲気下、温度 20～160℃である請求項1記載の酸化ニッケルを含んだ極微細ニッケル凝集粉の製造法

【請求項5】 該蟻酸ニッケルの分解が、非酸化性雰囲気下または減圧下、温度 160～300℃である請求項1記載の極微細ニッケル凝集粉の製造法

【請求項6】 該ニッケル粉の比表面積が10～200m²/gである請求項1記載の極微細ニッケル凝集粉の製造法

【請求項7】 該ニッケル粉の凝集粒子径が 5,000nm以下である請求項1記載の極微細ニッケル凝集粉の製造法

【請求項8】 パラジウムの共存下に蟻酸ニッケルを非酸化性雰囲気下または減圧下、温度 160～300℃で熱分解して得たニッケル粉を、下記(1)(2)(3)の工程にて精製することから成る極微細ニッケル凝集粉の製造法

(1) 分散溶媒中にて攪拌してスラリーとし、ニッケル粉の凝集を解砕し、かつニッケル以外の不純物を分散溶媒中に溶出させる工程

(2) 該スラリーを濾過し、洗浄してニッケル粉ケーキを得る工程

(3) 該ニッケル粉ケーキを還元性ガス雰囲気中で還元する工程

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、蟻酸ニッケルを分解してニッケル粉を製造する方法の改良であり、より低温でニッケル粉を製造することを可能とし、一次粒子径が極めて小さく、比表面積が大きいニッケル凝集粉を製造するものである。本発明のニッケル粉は導電性フィラー、磁性合金、超硬合金のバインダーや粉末冶金、触媒などの分野において好適に使用できるものである。

【0002】

【従来の技術】微細ニッケル粉の製造法としては、粉碎、アトマイズ法、ニッケルカルボニルの熱分解、有機酸のニッケル塩の熱分解或いはガス中蒸発法などがある。これら方法のうち、機械的粉碎やアトマイズ法では得られるニッケル粉の粒子径が大きく、微細化や生産性の点に課題があった。

【0003】また、ニッケルカルボニルの熱分解では比較的微細なニッケル粉が得られるが取り扱いが極めて困

難な化合物を使用する点が問題であった。ガス中蒸発法では粒子径の揃った微細なニッケル粉の製造が可能であるが、製造設備が高価で生産性が低いものであった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明者等は先に、無水蟻酸ニッケルの熱分解により微細な粒の揃ったニッケル粉を製造する簡便な方法を提案した。しかし、より低温での熱分解や特に触媒用途等に好適な極めて粒子径の小さい或いは比表面積が20m²/gを超えるような大きいニッケル微粉を製造することは困難であった。本発明は、この点を解決する方法を鋭意検討した結果、パラジウムを使用する方法を見だし、それに基づいて完成させた。

【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、蟻酸ニッケルを熱分解してニッケル粉を製造する方法において、パラジウムの共存下に蟻酸ニッケルの分解を行うことを特徴とする極微細ニッケル凝集粉の製造法であり、該パラジウムが蟻酸ニッケル結晶中に混入させてなるものであること、該パラジウムの蟻酸ニッケル結晶中の混入重量が 100～2,000 ppm の範囲であることである。

【0006】また、本発明は、該蟻酸ニッケルの分解が、酸化性雰囲気下、温度 20～160℃である酸化ニッケルを含んだ極微細ニッケル凝集粉の製造法であること、または該蟻酸ニッケルの分解が、非酸化性雰囲気下または減圧下、温度 160～300℃である極微細ニッケル凝集粉の製造法である。また、得られる該ニッケル粉の比表面積が10～200m²/g であること、凝集粒子径が 5,000nm以下であることである。

【0007】更に、本発明は、パラジウムの共存下に蟻酸ニッケルを非酸化性雰囲気下または減圧下、温度 160～300℃で熱分解して得たニッケル粉を、下記(1)(2)(3)の工程にて精製することから成る極微細ニッケル凝集粉の製造法である。

(1) 分散溶媒中にて攪拌してスラリーとし、ニッケル粉の凝集を解砕し、かつニッケル以外の不純物を分散溶媒中に溶出させる工程

(2) 該スラリーを濾過し、洗浄してニッケル粉ケーキを得る工程

(3) 該ニッケル粉ケーキを還元性ガス雰囲気中で還元する工程

【0008】以下、本発明について説明する。本発明の蟻酸ニッケルは、無水蟻酸ニッケル、蟻酸ニッケル二水和物或いはこれらの混合物でもよいが、特に無水蟻酸ニッケルが好ましい。また、蟻酸ニッケルは、分解して得られるニッケル粉の凝集粒子径をより小さいものとする面から 100メッシュ以下の粉末であることが好ましく、さらに、得られるニッケル粉中の不純物をより少なくする点から、ナトリウム、カリウムその他の不純物は少な

いもの程好適である。

【0009】また、蟻酸ニッケルは、ニッケル源として炭酸ニッケル、水酸化ニッケル、酸化ニッケル又は塩化ニッケルなどを用い、これらニッケル化合物と蟻酸或いは蟻酸メチルを反応させる方法によって製造されるものが工業的に実施する場合の原料として好適である。

【0010】このパラジウムは、通常、パラジウム塩の形で使用する。パラジウム塩としては、塩化パラジウム、酢酸パラジウム、硝酸パラジウム、硫酸パラジウムなどが挙げられ、ハロゲン、硫黄、その他の不純物を残留させない面からは酢酸パラジウムなどの比較的低温で分解する有機酸塩が好適である。

【0011】上記において、パラジウムを共存させる方法としては、機械的に混合して分散或いは付着させる方法、本発明の蟻酸ニッケルの製造工程中にパラジウム塩を添加し、結晶中にパラジウムが内包されたものとして用いる方法が挙げられる。より少量のパラジウムでより良好な熱分解特性、より微細なニッケル粉を得る面から、結晶中にパラジウムを含有させるのが好ましく、好適にはパラジウムを重量で 100~2,000 ppm の範囲で含むものが好ましい。なお、パラジウムの含有量が 2,000 ppm を超えたものも当然に使用可能であるが、この無水*

表 1 (熱分解特性)

試料番号	パラジウム含有量 (重量 ppm)	熱分解温度 (°C)		
		開始	ピーク	終了
1	0	241	242	246
2	200	—	233	239
3	600	—	219	226
4	1100	—	207	213

【0015】本発明の蟻酸ニッケルの分解は、酸化ニッケルをできるだけ少量としたものを製造する場合、非酸化性雰囲気中或いは減圧下に、昇温速度 0.5~20°C/min (?)で、保持温度 300°C以下、好ましくは 160~280 °C の範囲である。また、酸化ニッケルを含んでもよい場合には、酸素存在雰囲気下に、昇温速度 0.5~20°C/min、保持温度 200°C以下、好ましくは 20~100°C の範囲である。

【0016】以上の方法による本発明のニッケル粉は、通常、一次粒子径の極めて小さいニッケル粉が凝集した比表面積 10~200m²/g の範囲のニッケル粉である。非酸化性雰囲気中或いは減圧下に得られたこのニッケル粉は、極めて活性に富んだものである。このため、室温下においても空気中では発火、燃焼する場合がある。空気中での安定的な取扱いのためには予め粒子表面を極薄の酸化皮膜で被覆しておくことが不可欠である。このためには、通常、酸素を微量(1,000~2,000 ppm)含む窒素気流で徐酸化処理を施すこと等を行うことが好ましい。

【0017】また、不純物を低減したニッケル粉として使用することが必要な場合には、上記で得たニッケル粉を精製処理することにか好適である。具体的には、

* 蟻酸ニッケルは酸素が存在する雰囲気中では室温でも分解を開始するものであり、不活性ガス中での取り扱い必要がある。

【0012】好適に使用可能なパラジウムを結晶中に含む無水蟻酸ニッケルの製造法としては、例えば、塩基性炭酸ニッケルにメタノールを加えスラリー状とし、このスラリーに所定量の酢酸パラジウムを含むアセトン/メタノール (80/20 容量比)溶液を加える。このスラリーに 88%蟻酸溶液を滴下した後、65°Cで30分間反応させた溶液から無水蟻酸ニッケルを晶析させ回収する方法が例示される。

【0013】また、本発明において好適に使用可能なパラジウムを結晶中に含む無水蟻酸ニッケルの熱分解特性を TG/DTA にて昇温速度 2°C/min、不活性ガス(N₂ 気流下)で測定した一例を下記の表1に示した。この結果から、パラジウムを含まない試料1の無水蟻酸ニッケルと比較して主分解温度(ピーク温度)、分解終了温度においてパラジウムを結晶中に含む無水蟻酸ニッケルがより低温側に移動したものであることが明瞭である。

【0014】

【表1】

(1) 分散溶媒中にて攪拌してスラリーとし、ニッケル粉の凝集を解砕し、かつニッケル以外の不純物を分散溶媒中に溶出させる工程

(2) 該スラリーを濾過し、洗浄してニッケル粉ケーキを得る工程

(3) 該ニッケル粉ケーキを還元性ガス雰囲気中で還元する工程にて処理するのが好ましい。

【0018】なお、上記において、分散溶媒或いは洗浄溶媒としては、水、アルカリ性或いは酸性の水溶液、有機溶剤などが例示され、適宜、複数種類を順次或いは混合して使用することにより不純物の除去効率を向上させるのがよい。また、還元性ガスとしては、水素、ヒドラジン、その他の還元性化合物などやこれらを含む不活性ガスが挙げられる。

【0019】

【実施例】以下、実施例などによって本発明をさらに具体的に説明する。

実施例1

塩基性炭酸ニッケル 50gに、200ml(ミリリットル)のメタノール、0.15gの酢酸パラジウムを含むアセトン/メタノール

ル (容量比80/20)溶液 100mlを加え攪拌してスラリー状とした。このスラリーに88%蟻酸 80gにメタノール 100mlを加えた均一溶液を攪拌下に滴下した。ついで、温度 65℃で30分間の反応を行った。

【0020】ついで、該温度を保ったまま、濾過し、得られたケーキを50mlのメタノールで3回洗浄した後、温度80℃で2時間減圧乾燥した。窒素ガスを導入して常圧とし、室温まで冷却してパラジウムを含有する無水蟻酸ニッケル 60gを得た。得られた無水蟻酸ニッケル中のパラジウムは、IPC 分析によれば 600ppmであった。

【0021】上記で得たパラジウムを含有する無水蟻酸ニッケル 5gを減圧乾燥機に入れ、1mmHgの減圧下、2℃/minの昇温速度で250℃まで昇温し、該温度で30分間保持した。ついで、室温まで冷却した後、2,000ppmの酸素を含む窒素ガス気流下で2時間徐酸化処理した後、乾燥機から取り出して 1.9gの粉末を得た。この粉末をX線回折分析したところ、金属ニッケルであり、BET法による比表面積は 120m²/g、レーザー方式による凝集粒子径は 1,400nmであった。

【0022】実施例2

実施例1で得たパラジウムを含有する無水蟻酸ニッケル 5gを減圧乾燥機に入れ、1mmHgの減圧下、2℃/minの昇温速度で 60℃まで昇温した。ついで、銅温度にて

空気を導入し、常圧で15分間保持した後、乾燥機から取り出し、2.4gの粉末を得た。この粉末は、一部酸化ニッケルを含み、BET 法による比表面積は 15m²/g、レーザー方式による凝集粒子径は 3,000nmであった。

【0023】比較例1

実施例1に準じた方法にて、パラジウムを含まない無水蟻酸ニッケルを製造し、これを用いる他は実施例1と同様にした。この結果得られたニッケル粉は、BET 法による比表面積は 6m²/g、レーザー方式による凝集粒子径は 3,000nmであった。

【0024】実施例3

実施例1に準じた方法にて、パラジウムを 1,100ppm 含む無水蟻酸ニッケルを製造し、これを用いる他は実施例1と同様にした。この結果得られたニッケル粉は、BET 法による比表面積は 160m²/g、レーザー方式による凝集粒子径は 4,000nmであった。

【0025】

【発明の効果】以上、発明の詳細な説明、実施例、比較例から明瞭なように、本発明のニッケル粉の製造法によれば、比表面積が10~200m²/gと大きく、凝集粒子径も 5,000nm以下のニッケル粉が容易に製造可能であり、ニッケル粉を工業的に生産する実用的な新規方法を提供するものでありその意義は極めて大きいものである。